

Los isótopos de S en los yesos del Grupo Oncala: evidencia de influencia marina en los depósitos carbonático-evaporíticos berriasienses de la cuenca de Cameros (La Rioja-Soria)

S isotopes on gypsum of the Oncala Group: evidence for marine influence in Berriasian carbonate-evaporite deposits of the Cameros Basin (La Rioja-Soria)

I.E. Quijada¹, P. Suarez-Gonzalez^{2,3}, M.I. Benito^{2,3} y R. Mas^{2,3}

1 Dpto. Geología, Universidad de Oviedo, c/ Jesús Arias de Velasco s/n, 33005 Oviedo. emma@geol.uniovi.es

2 Dpto. Estratigrafía, Universidad Complutense de Madrid, c/ José Antonio Novais 12, 28040, Madrid.

3 Instituto de Geociencias IGEO (CSIC, UCM), c/ José Antonio Novais 12, 28040, Madrid.

Resumen: Discriminar si el origen de las salmueras en las que precipitaron numerosas sucesiones evaporíticas era marino o continental puede resultar complicado usando exclusivamente criterios sedimentológicos si no contienen fósiles diagnósticos. Éste es el caso de los depósitos carbonático-evaporíticos laminados del Gr. Oncala (Berriasiense, cuenca de Cameros oriental), formados en extensos cuerpos de agua someros. En este trabajo se busca determinar el origen de la salmuera en la que se formaron estos sedimentos mediante el análisis de las composiciones del $\delta^{34}\text{S}$ de los yesos preservados en la unidad. Los valores de $\delta^{34}\text{S}$ de entre $+18,5\text{‰}_{\text{V-CDT}}$ y $+21,8\text{‰}_{\text{V-CDT}}$ (media de $+20,5\text{‰}_{\text{V-CDT}}$) de los yesos del Gr. Oncala coinciden con la signatura isotópica de los sulfatos precipitados a partir de agua marina de edad berriasiense de acuerdo con las curvas globales más recientes ($\approx +17 - +20\text{‰}_{\text{V-CDT}}$), lo que sugiere que la principal fuente de sulfato en estos cuerpos de agua procedía de aportes de agua marina, en lugar del reciclaje de evaporitas triásicas como se había propuesto anteriormente. El reconocimiento de influencia marina en estos cuerpos de agua permite clasificarlos como salinas costeras.

Palabras clave: depósitos laminados carbonático-evaporíticos, yeso, isótopos de azufre, Grupo Oncala, Berriasiense.

Abstract: Determining if the origin of the brine in which an evaporitic succession precipitated was marine or continental by analysing only sedimentological criteria may be difficult if it does not contain diagnostic fossils. This is the case of the laminated carbonate-evaporite deposits of the Oncala Gr (Berriasian, Cameros Basin), which were accumulated in shallow water bodies. The aim of this work is to interpret the origin of the brine in which these sediments were formed by analysing the $\delta^{34}\text{S}$ compositions of the gypsum preserved in this unit. Gypsum $\delta^{34}\text{S}$ values between $+18,5\text{‰}_{\text{V-CDT}}$ and $+21,8\text{‰}_{\text{V-CDT}}$ (mean value of $+20,5\text{‰}_{\text{V-CDT}}$) in the Oncala Gr coincide with the isotopic signature of the sulphates precipitated in Berriasian seawater according to the most recent global curves ($\approx +17 - +20\text{‰}_{\text{V-CDT}}$), which suggests that the main sulphate source in the water bodies was marine water, instead of the recycling of Triassic evaporites as previously interpreted. The recognition of marine influence in these water bodies allows us to classify them as coastal salinas.

Key words: laminated carbonate-evaporite deposits, gypsum, sulphur isotopes, Oncala Group, Berriasian.

INTRODUCCIÓN

La interpretación del carácter marino o continental de numerosas sucesiones evaporíticas resulta complicada debido a la ausencia de unos criterios diagnósticos claros. Por un lado, la falta o escasez de fósiles en muchas sucesiones evaporíticas dificultan discriminar el origen marino o continental de la salmuera a partir de la cual precipitaron. Por otro lado, las características sedimentarias de las facies evaporíticas y su mineralogía frecuentemente tampoco facilitan esta interpretación puesto que idénticas facies y composiciones evaporíticas pueden generarse en distintos ambientes sedimentarios. Para resolver esta incógnita, se ha demostrado extremadamente útil el

análisis de las composiciones de $\delta^{34}\text{S}$ de los sulfatos evaporíticos. La composición isotópica del azufre en el agua marina ha variado a lo largo de la historia geológica y, consecuentemente, la composición isotópica de los sulfatos evaporíticos marinos ha variado de manera acorde. Los valores del $\delta^{34}\text{S}$ de multitud de sulfatos marinos del Fanerozoico se han representado en curvas que reflejan estas variaciones a lo largo del tiempo (Claypool et al., 1980; Holser, 1984; Arthur et al., 1990; Paytan et al., 2004). La comparación del $\delta^{34}\text{S}$ de muestras de sulfatos antiguos de una edad determinada con estas curvas permite discriminar si el origen de los sulfatos estudiados es marino o si procede de la disolución de evaporitas más antiguas y, por tanto, es continental. En este trabajo se

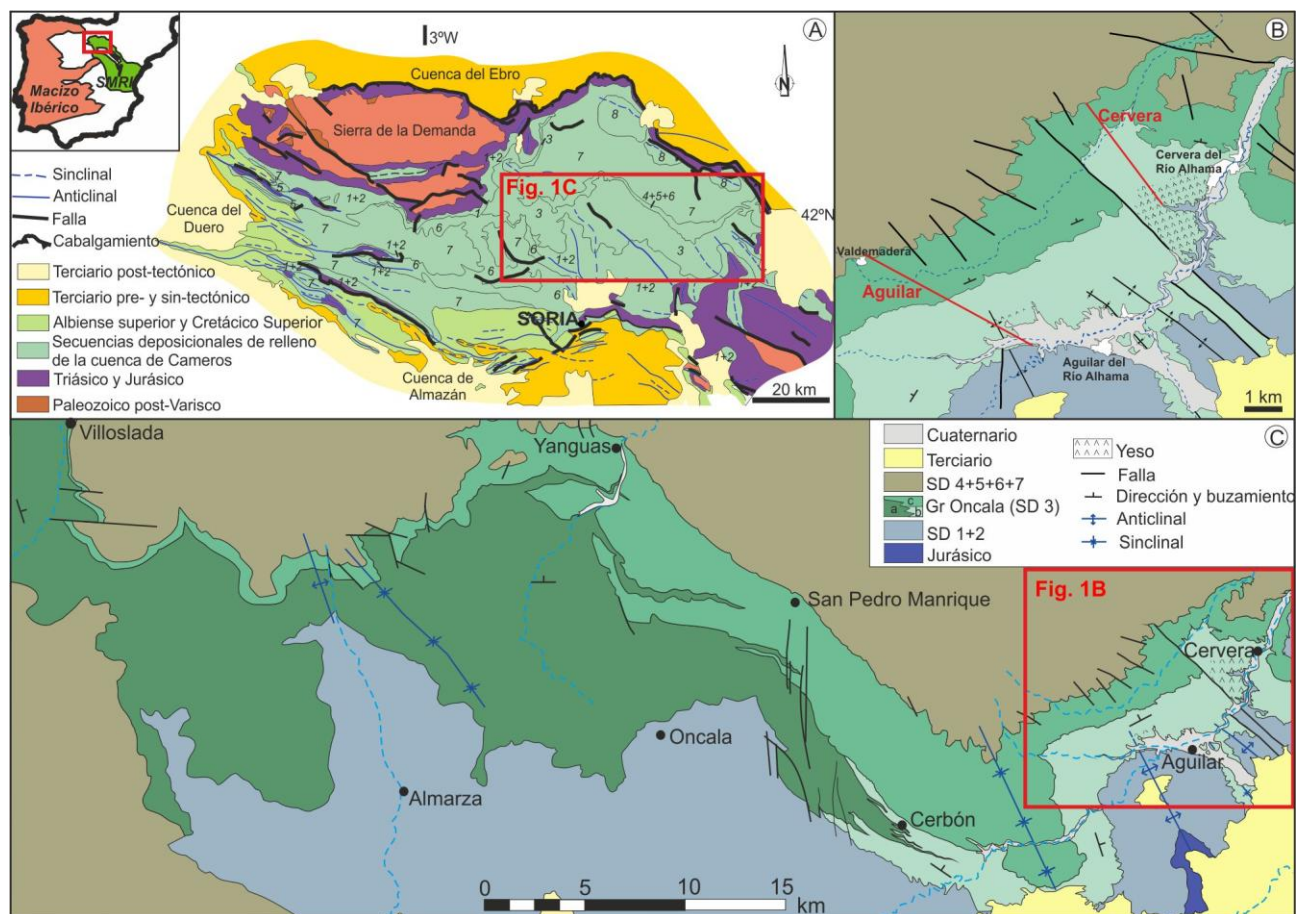


FIGURA 1. A: Mapa geológico de la Cuenca de Cameros (modificado de Mas et al. 2002), mostrando su localización en la Península Ibérica y en el Sistema Mesozoico de Rift Ibérico (SMRI). El Gr. Oncala corresponde a la Secuencia Depositional 3 de la cuenca. B: Detalle de la zona oriental del Gr. Oncala. Las líneas rojas muestran la localización de las columnas estratigráficas de Aguilar y Cervera, en las cuales se han tomado las muestras de yeso analizadas en este trabajo. C: Mapa geológico del Grupo Oncala (modificado de Quijada et al., 2013a). a = depósitos siliciclásticos (Fm. Huérteles), b y c = depósitos carbonático-evaporíticos (Fms. Aguilar del Río Alhama y Valdeprado, respectivamente).

plantea el análisis del $\delta^{34}\text{S}$ en los yesos del Gr. Oncala como clave para determinar la posible influencia marina en los depósitos carbonático-evaporíticos laminados del Gr. Oncala (Berriasiense, cuenca de Cameros).

MARCO GEOLÓGICO

El Gr. Oncala, de edad berriasiense, pertenece a la cuenca de Cameros, formada entre el Titoniense y el Albiense en la zona más noroccidental del Sistema Mesozoico de Rift Ibérico (Fig. 1A; Mas et al., 2002). El Gr. Oncala, que comprende hasta 2500 m de espesor, presenta un carácter mixto, siliciclástico en la zona occidental, que pasa a carbonático-evaporítico gradualmente hacia el este y hacia la parte alta de la unidad (Fig. 1C; Quijada et al., 2013a). Gracias a sus características sedimentarias, se ha podido reconocer influencia mareal en los depósitos siliciclásticos de la zona occidental del Gr. Oncala (Quijada et al., 2013a), mientras que los criterios sedimentológicos y paleontológicos no han sido suficientes para distinguir influencia marina en los depósitos carbonático-evaporíticos. Los depósitos carbonático-evaporíticos del Gr. Oncala se caracterizan por una alternancia de

láminas carbonáticas (compuestas predominantemente por láminas de mudstone y de packstone de pellets) y láminas de pseudomorfo de yesos (fundamentalmente intrasedimentarios y, más escasamente, de crecimiento vertical y acúmulos). Estos sedimentos carbonático-evaporíticos se formaron en extensos cuerpos de agua de composición carbonática-sulfática, de poca profundidad, en los que predominaban las condiciones subacuáticas (Quijada et al., 2013a, 2013b). Aunque en la mayor parte del Gr. Oncala las láminas evaporíticas fueron calcitizadas durante la diagénesis, en la zona más oriental de la cuenca (columnas de Cervera y Aguilar; Fig. 1B) se encuentran hasta 250 m de sucesión en los que el sulfato se ha preservado como yeso secundario (Fig. 2; Quijada et al., 2013a, 2014), lo que abre la vía para identificar aportes de agua marina en los cuerpos de agua carbonático-evaporíticos mediante el análisis del $\delta^{34}\text{S}$ de dichos yesos.

METODOLOGÍA

Para llevar a cabo este trabajo se han levantado dos columnas estratigráficas en la zona oriental del Gr. Oncala (Fig. 1B), en las que aún se preserva yeso. Al mismo tiempo, se realizó un muestreo sistemático de



FIGURA 2. Aspecto de campo de los depósitos carbonático-evaporíticos de la zona oriental del Gr. Oncala, en los que el sulfato se conserva como yeso secundario (láminas blancas). Rotulador de escala en la parte inferior de la fotografía.

dichas columnas y, posteriormente, se realizaron láminas delgadas de las muestras de 30 μm de espesor, doblemente pulidas y sin cubrir. Mediante el estudio petrográfico de las láminas delgadas se seleccionaron para el análisis isotópico las muestras de yeso con menor cantidad de impurezas (12 de la columna de Cervera y una de la de Aguilar). Las muestras se disgregaron con el mortero de ágata y se hicieron reaccionar con NaClO de concentración 12 g/l para eliminar la pirita de ellas. Para eliminar otras posibles impurezas, se disolvió el yeso en una solución de HCl 6N y se hizo reaccionar con BaCl_2 al 5% para precipitar el sulfato en forma de BaSO_4 . La relación isotópica $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ se midió en SO_2 preparado a partir del sulfato usando un espectrómetro VG-Isotech SIRA-II en el Servicio General de Análisis de Isótopos Estables de la Universidad de Salamanca. Dicha relación isotópica se expresa en tanto por mil respecto al estándar V-CDT.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los datos del $\delta^{34}\text{S}$ obtenidos en los sulfatos del Gr. Oncala analizados oscilan entre $+18,5\text{‰}_{\text{V-CDT}}$ y $+21,8\text{‰}_{\text{V-CDT}}$, y su media es de $+20,5\text{‰}_{\text{V-CDT}}$ (Tabla I; Fig. 3). Estos valores son muy similares a los obtenidos por Alonso-Azcárate et al. (2006) en muestras de yeso tomadas en una sección cercana a la columna de Cervera estudiada en este trabajo. Los valores obtenidos por estos autores varían entre $+17,8\text{‰}_{\text{V-CDT}}$ y $+20,3\text{‰}_{\text{V-CDT}}$, y su media es de $+18,2\text{‰}_{\text{V-CDT}}$ (Fig. 3).

Los valores isotópicos de $\delta^{34}\text{S}$ de los sulfatos del Gr. Oncala fueron interpretados por Alonso-Azcárate et al. (2006) como el resultado del reciclaje del sulfato de las evaporitas triásicas cercanas al área de estudio, que de acuerdo con los análisis realizados por estos autores muestran un valor medio de $+14,5\text{‰}_{\text{V-CDT}}$ (Fig. 3), y su posterior sulfato-reducción bacteriana en el ambiente sedimentario en el que los yesos precipitaron. Aunque estos autores sugirieron que el agua marina berriasiense

COLUMNA	MUESTRA	$\delta^{34}\text{S}$ (‰ _{V-CDT})
Aguilar	AG-209S	20,5
Cervera	PNT-002	18,5
	PNT-003	20,1
	PNT-008	21,1
	PNT-015	20,9
	PNT-A17	21,8
	PNT-017a	21,7
	PNT-020	21,4
	C-V1S	20,4
	C-V2S	20,8
	PNT-030	19,4
	PNT-039	18,8
	PNT-048	21,4

TABLA I. Composición isotópica del azufre de los yesos del Gr. Oncala.

podría haber sido también una fuente de sulfatos en la cuenca, las interpretaciones sedimentológicas y paleoambientales de esta unidad vigentes en aquel momento les llevaron a pensar que estos aportes no pudieron haber sido suficientemente importantes. Además, la curva global de valores del $\delta^{34}\text{S}$ de los sulfatos marinos usada como referencia por estos autores fue la de Claypool et al. (1980), la más extendida en ese momento a pesar de disponer de pocos datos para el Cretácico Inferior, que asignaba a los sulfatos marinos de edad berriasiense unos valores del $\delta^{34}\text{S}$ de alrededor de $+16\text{‰}_{\text{V-CDT}}$ (Fig. 3), apreciablemente inferiores a los medidos en el Gr. Oncala. Sin embargo, curvas posteriores realizadas con mayor cantidad de datos para el Cretácico Inferior asignan a los sulfatos marinos berriasienses valores de entre $+16,5\text{‰}_{\text{V-CDT}}$ y $+18\text{‰}_{\text{V-CDT}}$ (Arthur et al., 1990) o de $+17\text{‰}_{\text{V-CDT}}$ (Holser, 1984). Los datos de alta resolución más recientes aportados por Paytan et al. (2004) parecen corroborar que los sulfatos marinos del Cretácico Inferior pre-Aptiense tienen valores más altos que los sugeridos por Claypool et al. (1980), en concreto de alrededor de $+20\text{‰}_{\text{V-CDT}}$ (Fig. 3). Teniendo en cuenta los datos aportados por las curvas globales más recientes y detalladas, parece que los valores del $\delta^{34}\text{S}$ de los yesos del Gr. Oncala (media de $+20,5\text{‰}_{\text{V-CDT}}$) coinciden con la signatura isotópica de los sulfatos precipitados a partir de agua marina durante el Berriasiense ($\approx +17 - +20\text{‰}_{\text{V-CDT}}$). Esto sugiere que la principal fuente de sulfato en los cuerpos de agua carbonático-sulfáticos del Gr. Oncala probablemente procedió de aportes de agua marina que llegaban a la cuenca, lo que es coherente con la relación lateral de los depósitos carbonático-evaporíticos con depósitos siliciclásticos con influencia mareal hacia el oeste (Fig. 1C). Esta nueva evidencia de influencia marina permite refinar el ambiente sedimentario desarrollado en la

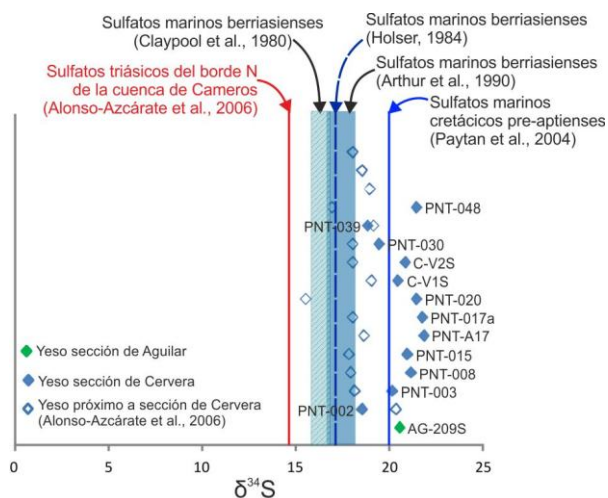


FIGURA 3. Valores del $\delta^{34}\text{S}$ de los yesos del Gr. Oncala, comparadas con los valores del $\delta^{34}\text{S}$ de los sulfatos marinos berriasienses y de los sulfatos triásicos del borde norte de la cuenca de Cameros.

zona oriental del Gr. Oncala, clasificándolo como salinas costeras.

Por último, cabe destacar que los valores del $\delta^{34}\text{S}$ de los yesos del Gr. Oncala coinciden con los de los yesos del Cretácico Inferior de la cuenca vasco-cantábrica, que presentan composiciones de entre +17,7‰_{V-CDT} y +21,2‰_{V-CDT} (media de +19,6‰_{V-CDT}; Ábalos et al., 2008). Esto sugiere que la fuente de sulfatos era la misma en ambas cuencas, muy probablemente aportes de agua marina según lo que se ha argumentado anteriormente, además de que parece improbable que el porcentaje de aporte de azufre de los sulfatos triásicos y los procesos de sulfato-reducción hubieran sido exactamente los mismos en ambas cuencas. Esta similitud de los valores del $\delta^{34}\text{S}$ de los yesos de estas cuencas parece corroborar que la cuenca de Cameros oriental estaba conectada con las zonas marinas y transicionales de la cuenca vasco-cantábrica durante el Berriasiense (v. Quijada et al., 2013a).

CONCLUSIONES

Los valores del $\delta^{34}\text{S}$ obtenidos en los yesos del Gr. Oncala (media de +20,5‰_{V-CDT}), coincidentes con la signatura isotópica de los sulfatos marinos berriasienses, sugieren que los aportes de agua marina eran la principal fuente de sulfatos en la zona oriental de la cuenca de Cameros durante el Berriasiense. Por lo tanto, los cuerpos de agua carbonático-sulfáticos en los que se formaron los depósitos laminados carbonático-evaporíticos del Gr. Oncala se desarrollaron en una zona con influencia marina y, por consiguiente, se pueden redefinir como salinas costeras.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos de investigación CGL2011-22709 y CGL2014-52670-P,

por el grupo de investigación UCM-CM 910429 y por una beca predoctoral FPU. Agradecemos a los Drs. F. Ortí y S. Lugli la discusión preliminar de los datos.

REFERENCIAS

- Ábalos, B., Alkorta, A. e Iríbar, V. (2008): Geological and isotopic constraints on the structure of the Bilbao anticlinorium (Basque-Cantabrian basin, North Spain). *Journal of Structural Geology*, 30: 1354–1367.
- Alonso-Azcárate, J., Bottrell, S.H. y Mas, J.R. (2006): Syndimentary versus metamorphic control of S, O and Sr isotopic compositions in gypsum evaporites from the Cameros Basin, Spain. *Chemical Geology*, 234: 46–57.
- Arthur, M.A., Jenkyns, H.C., Brumsack, H.-J. y Schlanger, S.O. (1990): Stratigraphy, geochemistry, and paleoceanography of organic carbon-rich Cretaceous sequences. En: *Cretaceous Resources, Events and Rhythms* (R.N. Ginsburg y B. Beaudoin, eds.). Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 75–119.
- Claypool, G.E., Holser, W.T., Kaplan, I.R., Sakai, H. y Zak, I. (1980): The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chemical Geology*, 28: 199–260.
- Holser, W.T. (1984): Gradual and Abrupt Shifts in Ocean Chemistry During Phanerozoic Time. En: *Patterns of Change in Earth Evolution* (H.D. Holland y A.F. Trendall, eds.). Springer-Verlag, Berlin, 123–143.
- Mas, R., Benito, M.I., Arribas, J., Serrano, A., Guimerà, J., Alonso, A. y Alonso-Azcárate, J. (2002): La Cuenca de Cameros: desde la extensión finijurásica-eocretácica a la inversión terciaria. Implicaciones en la exploración de hidrocarburos. *Zubia*, 14: 9–64.
- Paytan, A., Kastner, M., Campbell, D. y Thiemens, M.H. (2004): Seawater Sulfur Isotope Fluctuations in the Cretaceous. *Science*, 304: 1663–1665.
- Quijada, I.E., Suarez-Gonzalez, P., Benito, M.I. y Mas, R. (2013a): New insights on stratigraphy and sedimentology of the Oncala Group (Eastern Cameros Basin): implications for the paleogeographic reconstruction of NE Iberia at Berriasian times. *Journal of Iberian Geology*, 39: 313–334.
- Quijada, I.E., Suarez-Gonzalez, P., Benito, M.I. y Mas, R. (2013b): Depositional depth of laminated carbonated deposits: insights from the Lower Cretaceous Valdeprado Formation (Cameros Basin, northern Spain). *Journal of Sedimentary Research*, 83: 241–257.
- Quijada, I.E., Suarez-Gonzalez, P., Benito, M.I., Lugli, S. y Mas, R. (2014): From carbonate-sulphate interbeds to carbonate breccias: The role of tectonic deformation and diagenetic processes (Cameros Basin, Lower Cretaceous, N Spain). *Sedimentary Geology* 312, 76–93.